

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-038278

(43)Date of publication of application : 02.03.1984

(51)Int.Cl.

C09K 11/46

// C09K 11/42

G01N 23/04

G03B 41/16

G03C 5/17

G21K 4/00

H01J 31/50

(21)Application number : 57-148285

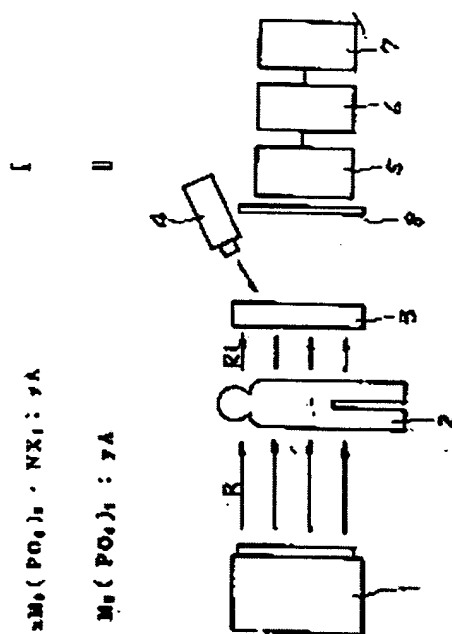
(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO
IND CO LTD

(22)Date of filing :

25.08.1982

(72)Inventor : TSUCHINO HISANORI
TEJIMA MANAMI
TAKEUCHI HIROSHI
SHIMADA FUMIO

(54) CONVERSION OF RADIATION IMAGE



(57)Abstract:

PURPOSE: To convert a radiation image with a quick response to exciting light and at a high speed of radiation image reading, by using a radiation conversion panel formed with a specified stimulation type fluophor.

CONSTITUTION: The method employs a radiation conversion panel formed by using a phosphate based fluophor (stimulation type fluophor) of formula I or II (where M and N are Mg, Ca, Sr, Ba, Zn or Cd; X is F, Cl or Br; A is Eu, Tb, Sn, etc.; $0 < x \leq 6$; $0 < y \leq 1$). Light emitted from a radiation emitting device 1 and passed through an object 2 is applied to a radiation conversion panel 3 and is absorbed by a fluophor for formation of a latent image. The panel 3 is irradiated with a visible light of 500nm or higher and/or infrared ray so that the radiation energy accumulated in the latent image may be emitted as fluorescent light and the fluorescence is

displayed on an image display device 7 via a filter 8, a photoelectric converter 5 and image reproducer 6.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—38278

⑮ Int. Cl.³
C 09 K 11/46
// C 09 K 11/42
G 01 N 23/04
G 03 B 41/16
G 03 C 5/17
G 21 K 4/00
H 01 J 31/50

識別記号

庁内整理番号
7215—4H
7215—4H
2122—2G
7036—2H
7265—2H
6656—2G
7170—5C

⑯ 公開 昭和59年(1984)3月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑰ 放射線像変換方法

⑱ 特 願 昭57—148285

⑲ 出 願 昭57(1982)8月25日

⑳ 発 明 者 土野久憲
日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

㉑ 発 明 者 手島真奈美
日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

㉒ 発 明 者 竹内寛

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

㉓ 発 明 者 島田文生

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

㉔ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番
2号

㉕ 代 理 人 桑原義美

明 細 書

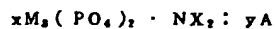
1. 発明の名称

放射線像変換方法

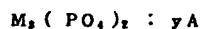
2. 特許請求の範囲

(I) 被写体を透過した放射線を、下記一般式(I)、または(II)で示されるリン酸塩系蛍光体の少なくとも1つに吸収せしめ、しかる後、この蛍光体を500 nm以上の可視光および赤外線から選ばれる電磁波で励起して蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放出せしめ、この蛍光を検出することを特徴とする放射線像変換方法。

一般式(I)



一般式(II)



(式中、MおよびNはそれぞれMg, Ca, Sr, Ba, ZnおよびCdの少なくとも1種、XはP, Cl, BrおよびIの少なくとも1種、AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sb,

Tl, MnおよびSnの少なくとも1種を表わす。またxおよびyは、 $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ なる条件を満たす数字である。)

(2) 電磁波の波長が1100 nm以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

(3) 電磁波がレーザー光であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の放射線像変換方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、放射線像変換方法、さらに詳しくは輝尽性蛍光体を利用した放射線像変換方法に関する。

従来放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真が利用されているが、近年特に地球規模における銀資源の枯渇等の問題から銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになった。

上記の放射線写真法にかわる方法として、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しか

る後この螢光体をある種のエネルギーで励起してこの螢光体が蓄積している放射線エネルギーを螢光として放射せしめ、この螢光を検出して画像化する方法が考えられている。具体的方法は螢光体として熱螢光性螢光体を用い、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いて放射線像を変換する方法が提唱されている（英國特許第1,462,769号および特開昭51-29889号）。この変換方法は支持体上に熱螢光性螢光体層を形成したパネルを用い、このパネルの熱螢光性螢光体層に被写体を透過した放射線を吸収させて放射線の強弱に対応した放射線エネルギーを蓄積させ、しかる後この熱螢光性螢光体層を加熱することによって蓄積された放射線エネルギーを光の信号として取り出し、この光の強弱によって画像を得るものである。しかしながらこの方法は蓄積された放射線エネルギーを光の信号に変える際に加熱するので、パネルが耐熱性を有し、熱によって変形、変質しないことが絶対的に必要であり、従ってパネルを構成する熱螢光性螢光体層および支持体の材

料等に大きな制約がある。このように螢光体として熱螢光性螢光体を用い、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いる放射線像変換方法は応用面で大きな難点がある。一方、励起エネルギーとして可視光線および赤外線的一方または両方を用いる放射線像変換方法も例えば米国特許第3,859,527号、特開昭55-12142号、同55-12143号、同55-12144号、同55-12145号、同55-84389号、同55-160078号等の記載により知られている。

これらの方法は、前記のように蓄積された放射線エネルギーを光の信号に変える際に加熱しなくてもよく、従ってパネルは耐熱性を有する必要はないので、この点からより好ましい放射線像変換方法と嘗える。

しかしながら上記刊行物に開示された方法に使用される螢光体の中、例えばセリウムおよびサマリウム付活碱化ストロンチウム螢光体（ $\text{SrS} : \text{Ce}, \text{Sm}$ ）、ユーロピウムおよびサマリウム付活碱化ストロンチウム螢光体（ $\text{SrS} : \text{Eu}, \text{Sm}$ ）、ユー

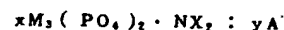
ロピウムおよびサマリウム付活酸・硫化ランタン螢光体（ $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Eu}, \text{Sm}$ ）、マンガンおよびハロゲン付活碱化亜鉛・カドミウム螢光体、 $[(\text{Zn}, \text{Ca})\text{S} : \text{Mn}, \text{X}]$ 、ここでXはハロゲンである）、ユーロピウム付活アルミン酸バリウム螢光体、アルカリ土類金属珪酸塩螢光体、希土類付活ランタンオキシハロゲン化合物螢光体等は感度が著しく低いものであって、実用的な面から感度の向上が望まれていた。また更に上記の方法に使用される螢光体のうち、銅および鉛付活碱化亜鉛螢光体（ $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Pb}$ ）、ユーロピウム付活アルカリ土類弗化ハロゲン化合物螢光体、希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物系螢光体、希土類付活2価金属弗化ハロゲン化合物螢光体等は、蓄積された放射線エネルギーを螢光として放出せしめるための励起光に対する応答速度が遅いために螢光体に記録された画像の脱取速度が著しく小さくなる欠点を有している。

本発明の目的は、感度の著るしく高い実用に供し得る放射線像変換方法を提供することにある。

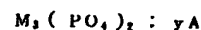
また本発明の他の目的は、励起光に対する応答速度が速く、放射線画像の脱取速度の大きい放射線像変換方法を提供することにある。

本発明者等が種々検討を重ねた結果、前記目的は、被写体を透過した放射線を、下記一般式（I）、または（II）で示されるリン酸塩系螢光体の少なくとも1つに吸収せしめ、しかる後、この螢光体を500 nm以上の可視光および赤外線から選ばれる電磁波で励起して螢光体が蓄積している放射線エネルギーを螢光として放出せしめ、この螢光を検出する放射線像変換方法により達成し得ることを見出した。

一般式（I）



一般式（II）



式中、MおよびNはそれぞれMg, Ca, Sr, Ba, ZnおよびCdの少なくとも1種、XはF, Cl, BrおよびIの少なくとも1種、AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sb, Tl, MnおよびSn

の少なくとも1種を要する。また x および y は、 $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ になる条件を満たす数字である。

本発明の放射線像変換方法は、被写体を透過した放射線を上記一般式で示されるリン酸塩系蛍光体の1種もしくは2種以上である蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体を500 nm以上の長波長可視光線および赤外線的一方または両方である電磁波で励起して、この蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放出せしめ、この蛍光を検出することとを特徴とする。

本発明の放射線像変換方法を第1図の該方法の概略図を用いて具体的に説明する。

第1図において11は放射線発生装置、12は被写体、13は前記一般式(1)または(II)で示される蛍光体を含有する可視ないし赤外線忌性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、14は放射線像変換パネルの放射線潜像を蛍光として放射させるための励起源としての光源、15は放射線像変換パネルより放射された蛍光を検出する光電変換装置、16は

の一方または両方である電磁波を光源14によって蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子または正孔を放出し、蓄積像を蛍光として放射せしめる。この放射された蛍光の強弱は蓄積された電子または正孔の数、すなわち放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によって画像として再生し、画像表示装置17によってこの画像を表示する。

本発明の放射線像変換方法において用いられる放射線像変換パネル及び蓄積像を蛍光として放射せしめるための励起光源について以下に詳細に説明する。

放射線像変換パネルの構造は第2図(a)に示されるように支持体21と、この支持体21の片面上に形成された蛍光体層22よりなる。この蛍光体層22は前記一般式で示されるリン酸塩系蛍光体に含まれる蛍光体の1種もしくは2種以上からなることはいうまでもない。ここで使用される前記一般式

光電変換装置15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を表示する装置、18は光源14からの反射光をカットし、放射線像変換パネル13より放射された光のみを透過させるためのフィルターである。15以降は13からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。第1図に示されるように、被写体12を放射線発生装置11と放射線像変換パネル13の間に配置し、放射線を照射すると、放射線は被写体12の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像(すなわち放射線の強弱の像)が放射線像変換パネル13に入射する。この入射した透過像は放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収され、これによって蛍光体層中に吸収した放射線量に比例した数の電子または正孔が発生し、これが蛍光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像の蓄積像(一種の潜像)が形成される。次にこの蓄積像を光エネルギーで励起して顕在化する。すなわち500 nm以上の長波長可視光線および赤外線

で示されるリン酸塩系蛍光体は放射線照射後、500 nm以上の長波長可視光線および赤外線的一方または両方である電磁波で励起すると強い輝光を呈し、本発明の放射線像変換方法に使用することができるが、特に付活剤の含有量が蛍光体の母体に対し、0~1グラム原子である時、好ましくは 10^{-6} ~0.6グラム原子である時、輝光強度は著るしく強くなり、これらを放射線像変換パネルの蛍光体層とすることによって、特に効率のよい放射線像変換ができる。

次に放射線像変換パネルの製造法の一例を以下に示す。

先づ蛍光体8重量部と硝化綿1重量部とを溶剤(アセトン、酢酸・エチルおよび酢酸・ブチルの混液)を用いて混合し、粘度がおよそ50センチストークスの塗布液を調製する。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)上に均一に塗布し、一昼夜放置し自然乾燥することによって約300μの蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとする。

支持体として例えば透明なガラス板やアルミニウムなどの金属導板等を用いても良い。

なお、放射線像変換パネルは第2図(b)に示されるような2枚のガラス板等の透明な基板23、24間に蛍光体を挟みこんで任意の厚さの蛍光体層22とし、その周囲を密封した構造のもので良い。

本発明の放射線像変換方法において上記の放射線像変換パネルの蛍光体層を励起する光エネルギーの光源としては、500 nm以上好ましくは1100 nm以下の長波長可視領域および赤外領域の一方または両方にバンドスペクトル分布をもった光を放射する光源の他にHe-Neレーザー光(633 nm)、YAGレーザー光(1064 nm)、ルビーレーザー光(694 nm)、アルゴンレーザー、半導体レーザー等の単一波長の光を放射する光源が使用される。特にレーザー光を用いる場合は高い励起エネルギーを得ることができる。

第3図は、本発明に係わる放射線像変換パネルの輝度励起スペクトルを示す図である。

すなわち、本発明の方法による放射線像変換パ

例えば画像を得るに際して露出された放射線像変換板の蛍光体層を赤外線でスキャンニングして励起し、放射される光を電気的に処理する操作を取り入れることが度々行われるが、蛍光体層の全面スキャンニングにはある程度の時間がかかるため、同じ放射線量が照射されていても始めの脱出し値と最後の脱出し値にずれが生じる恐れがある。

このような理由からも本発明の放射線像変換方法に用いる前記一般式(I)または(II)に示されるリン酸塩系^光蛍光体としてはトラップが深く、より高エネルギーの光、すなわちできるだけ短波長の光で励起が効率よく行われるものがより望ましいが、上記の如く本発明に用いられる前記一般式で示されるリン酸塩系蛍光体は最適励起波長範囲が500~900 nmの可視および近赤外光領域にあり、従ってフェーディングが少く、蛍光体層に蓄積された放射線像の蓄積保存能が高いものである。

また本発明の方法において光エネルギーで励起する際、励起光の反射光と蛍光体層から放射される蛍光とを分離する必要があることと蛍光体層か

ネルの蛍光体層に用いられる $3\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$: Eu 蛍光体に等電圧80 KV_pのX線を照射した後、波長の異なる光エネルギーを与えた時、放射される蛍光の強度変化を示すものである。

第3図から明らかなように、 $3\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$: Eu 蛍光体の場合、励起可能な波長範囲は500~1100 nmの範囲にあり、特に500~900 nmの範囲が最適励起波長範囲である。従って、上記からも理解し得るように本発明の方法に用いられる前記リン酸塩系蛍光体の励起可能な波長範囲は、蛍光体の組成によっても若干異なるが、大体500~1100 nmの間にあり、最適励起波長範囲は500~900 nmである。

本発明の方法において、蛍光体層に蓄積された放射線エネルギーを蛍光として放出せしめるための励起光源としては500 nm以上の長波長可視光線および赤外線的一方または両方が使用できるが、赤外線で放射される領域のトラップは浅く、退行性(フェーディング)現象が顕著で、従って情報の保存期間が短かく、実用上は余り好ましくない。

ら放射される蛍光を受光する光電変換器は一般に600 nm以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、蛍光体層から放射される蛍光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布をもったものが望ましいが、本発明の方法に用いられる蛍光体はこの条件をも満たすものである。

すなわち、本発明に用いられる前記リン酸塩系蛍光体はいずれも600 nm以下に主ピークを有する発光を示し、励起光との分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。

第4図に $3\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$: Eu 蛍光体に等電圧80 KV_pのX線を照射した後、これをHe-Neレーザー光で励起した時の発光スペクトルを一例として示す。

下記第1表は、本発明の放射線像変換方法の感度をSrS : Eu, Sm 蛍光体、BaO · SiO₂ : Ce 蛍光体およびLaOC₂ : Ce, Tb 蛍光体を用いた従来公知の放射線像変換方法の感度と比較して示すも

のである。

表において感度は放射線像変換板に印電圧 80 KV_p の X 線を照射した後、これを He-N₂ レーザ光で励起し、その蛍光体層から放射される蛍光を受光器（分光感度 S-5 の光電子増倍管）で受光した場合の蛍光強度で表わしたものであり、SrS:Eu, Sm 蛍光体を用いた従来公知の方法の感度を 1 とした相対値で示してある。

第 1 表

No	放射線像変換パネルに用いた蛍光体	相対感度
1	SrS:Eu, Sm	1
2	BaO·SiO ₂ :Ce (10 ⁻⁴)	260
3	LaOCe:Ce (10 ⁻⁴), Tb (10 ⁻⁴)	300
4	3Sr ₂ (PO ₄) ₂ ·CaC ₂ :Eu	3000
5	3Ca ₂ (PO ₄) ₂ ·CaC ₂ :Tb	2000
6	3Sr ₂ (PO ₄) ₂ ·CaC ₂ :Ce	1500
7	Ca ₃ (PO ₄) ₂ :Ce	2000
8	3Sr ₂ (PO ₄) ₂ ·Ca(F, Cl) ₂ :Eu	3000

上記第 1 表から明らかなように本発明の放射線像変換方法 (No 4 ~ 8) は従来公知の方法 (No 1 ~ 3) よりも著しく高感度である。

第 5 図は本発明の放射線像変換方法の応答速度に対する図である。

すなわち、点線で示すような矩形波状に強度が変化する He-N₂ レーザ光を照射したときの本発明の放射線像変換方法の応答速度を BaFCe:Eu 蛍光体を用いた従来公知の応答速度と比較して示すものである。

第 5 図から明らかなように、本発明の放射線像変換方法 (B) は、従来公知の放射線像変換方法 (A) に比べて著しく応答速度が速く、放射線画像の読取速度を大きくすることが可能である。

以上詳細に説明したとおり、本発明の放射線像変換方法は感度が著しく高く、かつ放射線画像の読取速度も大きい改良された方法である。

4. 図面の簡単な説明

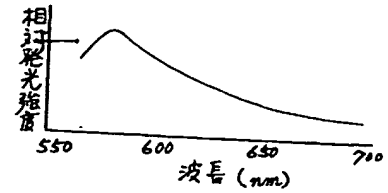
第 1 図は本発明の放射線像変換方法の概略図、第 2 図 (a) および (b) は、本発明の上記方法に用いら

れる放射線像変換パネルの構造を示す断面図、第 3 図は同上方法に用いられる蛍光体の輝度励起スペクトル図、第 4 図は同上方法に用いられる蛍光体の発光スペクトル図、また第 5 図は同上方法の応答速度を示す図である。

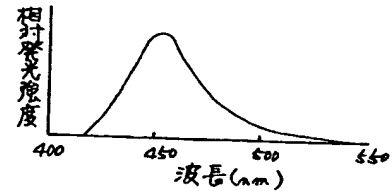
- 11…放射線発生装置 12…被写体
13…放射線像変換パネル 14…光源
15…光電変換装置 16…画像再生装置
17…画像表示装置 18…フィルター
21…支持体 22…蛍光体層
23 および 24…透明支持体

代理人 桑 原 義 典

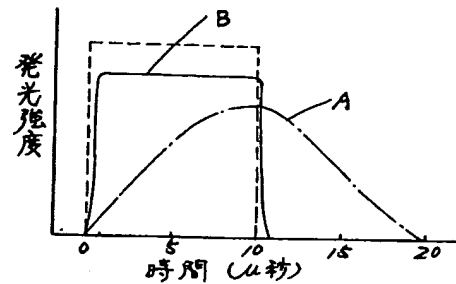
第3図



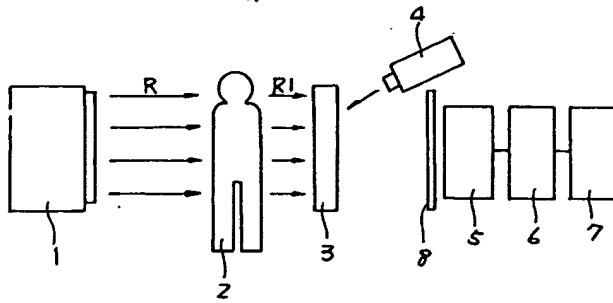
第4図



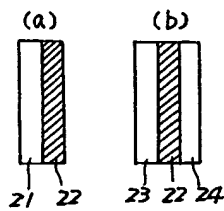
第5図



第1図



第2図



手続補正書

昭和58年11月10日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第 148285 号

2. 発明の名称

放射線像変換方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 川 本 信 彦

4. 代理人

〒191

居 所 東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社内

氏 名 桑 原 義 美

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 発明の詳細な説明を次の如く補正する。

1) 第7頁第3行目の次に下記文章を挿入します。

「本発明に用いられるリン酸塩系蛍光体について次に具体例を列記するが、本発明はこれらによって限定されるものでない。

1) $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot 2\text{BaFBr} : \text{Eu}^2$ 2) $\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_2 : \text{Ce}$ 3) $3\text{Mg}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{MgFBr} : \text{Eu}^2$ 4) $3\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{CaCl}_2 : \text{Eu}$ 5) $3\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{CaCl}_2 : \text{Tb}$ 6) $3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{BaFI} : \text{Eu}^2$ 7) $3\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{CaFBr} : \text{Eu}^2$ 8) $3\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Eu}$ 9) $3\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{CaCl}_2 : \text{Ce}$ 10) $2\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{BaFBr} : \text{Eu}^2$

- 2) 明細書第10頁第10行目と第11行目の間に次の文章を挿入します。

「本発明の支持体上に塗設される螢光体層は前記螢光体を膜形成物中に分散することにより構成することができる。この膜形成物として例えば硝化綿、ポリビニルブチラール、ポリウレタン等で、数回の放射線の照射により劣化しない耐光性のよいものがよく、また撮影後搬送に際して傷つき難いものが適する。」